

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2000-509102  
(P2000-509102A)

(43) 公表日 平成12年7月18日 (2000.7.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	メモード (参考)
B 2 2 F 3/10		B 2 2 F 3/10	M
C 0 4 B 41/87		C 0 4 B 41/87	T
C 2 2 C 29/12		C 2 2 C 29/12	C

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平9-537987  
 (86) (22) 出願日 平成9年4月18日 (1997.4.18)  
 (85) 翻訳文提出日 平成10年10月22日 (1998.10.22)  
 (86) 国際出願番号 P C T / S E 9 7 / 0 0 6 6 0  
 (87) 国際公開番号 W O 9 7 / 4 0 2 0 3  
 (87) 国際公開日 平成9年10月30日 (1997.10.30)  
 (31) 優先権主張番号 9 6 0 1 5 6 7 - 2  
 (32) 優先日 平成8年4月23日 (1996.4.23)  
 (33) 優先権主張国 スウェーデン (SE)  
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), IL, JP

(71) 出願人 サンドビック アクティブボラーグ  
 スウェーデン国, エス-811 81 サンド  
 ビッケン  
 (72) 発明者 オスカルソン, ウルフ  
 スウェーデン国, エス-147 40 タンバ,  
 プレストゴルデスベークン 82  
 (72) 発明者 グスタフソン, ベル  
 スウェーデン国, エス-141 40 フッデ  
 イング, セゲルミネスベークン 37  
 (72) 発明者 カトフィエルド, クリス  
 スウェーデン国, エス-740 52 ジモ,  
 グリンデスタガン 1719  
 (74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 焼結トレー

## (57) 【要約】

本発明は超硬合金またはサーメットの物体をグラファイトトレーに置いて焼結する方法を開示する。20wt%以下の $ZrO_2$ を含有する $Y_2O_3$ 、または相当体積量の他の耐熱酸化物例えば $Al_2O_3$ またはそれらの組み合わせ物の、10 $\mu m$ 以上の平均厚さに被覆したカバー層の被膜を有するグラファイトトレーを使用することによって、再研削加工または再被覆加工までのトレー寿命が著しく延長できる。

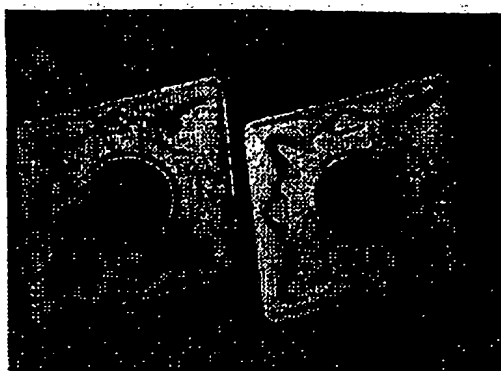


Fig. 1

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

1. 超硬合金またはサーメットの物体をグラファイトトレーに置いて焼結方法であって、

20wt%以下の $ZrO_2$ を含有する $Y_2O_3$ 、または相当体積量の他の耐熱酸化物例えば $Al_2O_3$ またはそれらの組み合わせ物の、 $10\mu m$ 以上の平均厚さであるカバー層の被膜を有するグラファイトトレーを使用することを特徴とする超硬合金またはサーメットの物体の焼結方法。

2. 前記トレーが、Mo、W、Nb、Zr、Ta好ましくはMoまたはWまたはそれらの組み合わせ物のような耐熱金属を含有する $10\mu m$ 以上の平均厚さである1種以上の中間層の被膜を有することを特徴とする請求項1記載の方法。

3. 前記トレーが、耐熱酸化物好ましくは $ZrO_2$ 基を含有する $10\mu m$ 以上の平均厚さである1種以上の中間層の被膜を有することを特徴とする請求項1記載の方法。

4. トレーが、20wt%以下の $ZrO_2$ を含有する $Y_2O_3$ 、または相当体積量の他の耐熱酸化物例えば $Al_2O_3$ またはそれらの組み合わせ物の、 $10\mu m$ 以上の平均厚さであるカバー層の被膜を有することを特徴とする超硬合金物体またはサーメットの物体を焼結するトレー。

5. 前記トレーが、Mo、W、Nb、Zr、Ta好ましくはMoまたはWまたはそれらの組み合わせ物のような耐熱金属を含有する $10\mu m$ 以上の平均厚さである1種以上の中間層の被膜を有することを特徴とする請求項4記載のトレー。

6. 前記トレーが、耐熱酸化物好ましくは $ZrO_2$ 基を含有する $10\mu m$ 以上の平均厚さである1種以上の中間層の被膜を有することを特徴とする請求項4記載のトレー。

## 【発明の詳細な説明】

## 焼結トレー

本発明は、超硬合金及びサーメットのような粉末冶金製品を焼結するとき使用するトレーに関する。

超硬合金及びサーメットは、C o 及び／またはN i 及び／またはF e を本質的に基にするバインダー中に、T i、Z r、H f、V、N b、T a、C r、M o 及び／またはWの炭化物、窒化物及び／または炭窒化物を基にする硬質成分を主に含有する合金である。これらは、硬質成分及びバインダー相を形成する粉末を含んでいる粉末混合物の混練、加圧成形及び焼結を含んでなる一般的な粉末冶金法により製造される。

加圧成形後の圧密された物体は孔空隙率が約50体積％であった。その後、充分緻密な製品は、バインダー金属が液体状態となり且つ実際には組成に依存する1300～1550℃の一般的な範囲の温度で液体相焼結によって製造された。

超硬合金及びサーメットの製造では、ほとんどの焼結方法が、工業的真空例えば1トア以上で、且つH<sub>2</sub>にC O、C O<sub>2</sub>、A r、N<sub>2</sub>、C H<sub>4</sub>などを加えた混合物のような種々のガス雰囲気中で、焼結する物体をグラファイトトレーに配置して行われる。焼結される物体と炉内雰囲気とに接触するグラファイトの影響を最小限にするために、これらのトレーは通常表面を被覆する。例えば、H. Kolaska等の「Sintering-Technical and Basic Principles」、「Powder Metallurgy of Hardmetals, EPMA Lecture Series, European Powder Metallurgy Association, Shrewsbury, UK, 1995, P.6/9-6/10」を参照する。実際に、A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基またはZ r O<sub>2</sub>基の被膜

が、熱スプレー、一般的にはプラズマ粉末スプレーによって被覆される。すなわち、これらの被膜は、焼結される物体とトレーとの間で生じる反応を防止するバリアー層として働く。この反応は種々の課題をもたらし、それらはトレーからの炭素吸収及び焼結された物体のゆがみである。

本質的なことは、バリアー層を備えたこれらのグラファイトトレーが、トレーの劣化を生じることなしに、可能な限り多くの焼結サイクルに再使用でき、すな

わちバリアー層が、不活性を維持し且つグラファイトトレーへの高付着性を維持することである。一般的に、トレーの再研磨及び再被覆の必要性は、被膜が当業者の肉眼で容易に目視できる程度に引き剥がされたときに当業者によって決定される。

この劣化は、超硬合金物体とトレーとの間で起きる冶金的反応のためであり、付着により引き起こされる回避すべき問題である。被膜の極めて表面の個々の粒または被膜の小片は引き剥がされる。この問題は、比較的多くのバインダー相の成分を含む大きな超硬合金物体を焼結するときに特に遭遇し、これらの条件が付着を促進する。

現在驚くべきことには、イットリア ( $Y_2O_3$ ) 基バリアー層を設けることが、生産用焼結に使用した被覆トレーの寿命を、再研磨及び再被覆をする以前の従来の被覆トレーに比較して著しく増加することが判明した。これは製造価格の非常な節約となり且つ改良された品位の焼結製品をもたらされる。

図1は切削工具インサートの接触表面を3Xの倍率で示し、これらのインサートは、異なるトレーであるが、1410℃の通常の生産用焼結及び同一焼結バッチにおける焼結の同一履歴を持つ。

本発明の方法にしたがう超硬合金またはサーメットの物体は、2

0wt%以下の $ZrO_2$ 好ましくは10wt%以下の $ZrO_2$ 及び最も好ましくは5wt%以下の $ZrO_2$ を含有する $Y_2O_3$ または $Y_2O_3$ ベース、または相当体積量の他の耐熱酸化物例えば $Al_2O_3$ またはそれらの組み合わせ物、のカバー層で被覆したグラフィートトレーで焼結される。Mo、W、Nb、Zr、Ta、好ましくはMoまたはWまたはそれらの混合物のような耐熱金属、及び／または好ましくは $ZrO_2$ 基のような耐熱性酸化物、の中間層を1種以上好ましく被覆する。これらの層の平均厚さは、それぞれが、10 $\mu m$ 以上、好ましくは20～300 $\mu m$ 、最も好ましくは50～150 $\mu m$ にする必要がある。

中間の単一層または複数層の材料を選ぶ場合に最も重要な性質は、下側に置かれるグラファイト表面とイットリア化合物またはイットリア基化合物の最上被膜との双方に対する強い付着性である。しかしながら、これらの中間層材料が、室

温から通常は約1550℃である作業温度までの温度範囲で熱的に安定であることも重要である。さらに、それら中間層材料が、隣接する材料の機能に悪影響を及ぼさないように、隣接する材料と反応しないことが必要である。

被覆は、既知の粉末スプレー法好ましくはプラズマスプレー法により被覆され、主分布が10～100 μm好ましくは10～75 μmの範囲内である粒または塊サイズを持つ粉末を使用する。容器から吹き付け器を通る粉末流れに関するスプレー工程を促進するために、粉末は好ましくは塊である。

代わりの実施態様において、被覆は、考慮した粉末が入っているスプレーを適用することによって形成され、その後、乾燥及び焼結がされる。化学蒸着法も使用することができる。

#### 実施例 1

切削工具インサートは、4種の異なる超硬合金粉末混合物から加圧成形された。これらのうち2種は、WC-10wt%Coに、高炭素成分及び低炭素成分を含み、それぞれは材料A-hc及び材料A-lcと示され、且つ、残りの2種は、WC相当量を5wt%のTiCの添加で代えることにより作られた。また、高炭素成分及び低炭素成分に区別されているこれらは、それぞれ材料B-hc及び材料B-lcと示される。これらの加圧成形されたインサートは、3種の異なるトレーに配置された。すなわち、

トレー1：非被覆グラファイトトレー（先行技術）

トレー2：約60～100 μmの被膜厚さのZrO<sub>2</sub>-20%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Metco 202) のプラズマスプレー被膜を有するグラファイトトレー（先行技術）

トレー3：約10～15 μmの厚みのY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のプラズマスプレー最上被膜、及びプラズマスプレー法により被覆した約20～50 μmの厚さのMo中間層を有するグラファイトトレー（本発明）

注：被膜厚さはトレーを貫く金属組織断面で決定した。

長時間焼結法は、1450℃で50時間、10ミリバールのCO雰囲気中で行われた。冷却後、焼結された物体は、それらが如何に強く冶金学的反応によって

支持体に接着したかに関して試験をした。得られた結果を表1に示す。n-rはトレーと反応しないことを表し、c-rはある程度の反応をするが目立った付着のないことを表し、且つ非常に強い粘着でもって付着することを表す。

表1. 種々のトレーについての焼結試験の結果

トレー	材料			
	A-hc	A-lc	B-hc	B-lc
1 (先行技術)	s	s	s	s
2 (先行技術)	s	s	s	s
3 (本発明)	n-r	n-r	c-r	c-r

Moの金属被膜に続き $Y_2O_3$ の最上被膜を有するグラファイトトレーは、試験をした他の2種のトレーよりさらに優れた性能を備える。

#### 実施例2

切削工具インサートは、WC-6.5wt%Co-8.5wt%(TiC+NbC+TaC)からなる超硬合金粉末混合物から加圧成形された。焼結は1450℃で実施され、且つ従来知られているようにインサートの表面領域にバインダー相を豊富にするために冷却速度が決定された。また、この処理はインサート表面にCo層の形成をもたらした。これらのインサートは、各トレーにつき約100個を次のトレーで焼結した。すなわち、

トレー1：約60～100 $\mu$ mの被膜厚さの $ZrO_2$ -20% $Y_2O_3$ のプラズマスプレー被膜を有するグラファイトトレー（先行技術）

トレー2：約100～150 $\mu$ mの厚さの $Y_2O_3$ のプラズマスプレー被膜、及び約100～150 $\mu$ mの厚さのプラズマスプレーMoの中間層を有するグラファイトトレー（本発明）

注：被膜厚さはトレーを貫く金属組織断面で決定した。

約60分の温度保持時間で標準的な方法にしたがう焼結後、トレー1で焼結されたインサートは、トレー材料とインサートの間で過剰な反応を示し、インサートにトレー材料小片が強く付着しないが、約10%のインサートがトレーから取り出すことが困難であった。これとは反対に、トレー2で焼結されたインサート

は、トレイ材料と反応する傾向を示さなかった。このインサートは容易に取り出した。

図1にこの実施例の2種の切削工具の接触表面を3xの倍率で示し、左側のインサートはトレイ1で焼結され、右側のインサートはトレイ2で焼結された。左側のインサートはトレイ材料に強く付着することを示し、一方右側のインサートは実質的に影響を受けなかった。

マイクロプローブ分析はトレイ2で焼結されたインサート接触表面にイットリウムの存在を示した。

### 実施例 3

WC-9.5wt%Co-35wt%(TiC+NbC+TaC)からなる超硬合金粉末混合物から加圧成形された切削工具インサートは、次の形式のトレイ上で1520℃で通常の製法で焼結された。すなわち、

トレイ1：約60～100μmの被膜厚さのZrO<sub>2</sub>-20%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のプラズマスプレー被膜を有するグラファイトトレイ（先行技術）

トレイ2：約100～150μmの厚さのY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のプラズマスプレー被膜、及び約100～150μmの厚さのプラズマスプレーMoの中間層を有するグラファイトトレイ（本発明）

この焼結温度と所定の超硬合金でもって、トレイ1の寿命は2または3回の焼結後、ほとんどの被膜が取り除かれるためにこのトレイは使用中止し、一方トレイ2は20回の焼結回数を越える寿命が得られた。

### 実施例 4

切削工具インサートは、WC-10wt%Co-6wt%(TiC+NbC+TaC)を含み且つ低炭素成分を含有する超硬合金粉末混合物から加圧成形された。加圧成形されたインサートは異なる2種のトレイにそれぞれ100個のインサートが配置され、1410℃で1時間焼結された。

すなわち、

トレイ1：約60～100μmの被膜厚さのZrO<sub>2</sub>-20%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(met

c o 2 0 2) のプラズマスプレー被膜を有するグラファイトトレ  
(先行技術)

トレ-2: トレ-1 のような  $ZrO_2-20\%Y_2O_3$  (m e t c o 2 0 2) で  
被覆し、しかし約  $10\sim15\mu m$  の厚さの  $Y_2O_3$  の最上プラズマス  
プレー被膜を有するグラファイトトレ (本発明)

被膜の厚さは焼結試験の後トレを貫く金属組織断面で評価した。

焼結後、トレ-1 のインサートは、強く付着し、力を加えることで取り外すこ  
とができた。取り外されたインサートの60%が、その底の面に付着するトレ  
被膜小片が認められ、これらの付着は研削加工ホイールを使用することによって  
ようやく除去することができた。このトレすなわちトレ-1 はその表面被膜に  
相当する損傷が認められた。

トレ-2 のインサートは、しかしながら、トレをひっくり返して容易に取り  
外せた。

#### 実施例 5

採鉱工具用途の超硬合金は、 $WC-12wt\%Co$  を含有する超硬合金粉末混  
合物から加圧成形された。この物体は1個あたり300g以下の重さであった。  
生産用焼結が次のトレで実施された。すなわち、

トレ-1: 約  $60\sim100\mu m$  の被膜厚さの  $ZrO_2-20\%Y_2O_3$  のプラズ  
マスプレー被膜を有するグラファイト

トレ (先行技術)

トレ-2: 約  $100\sim150\mu m$  の厚さの  $Y_2O_3$  のプラズマスプレー被膜、及  
び約  $100\sim150\mu m$  の厚さのプラズマスプレー  $Mo$  の中間層を  
有するグラファイトトレ (本発明)

$1450^\circ C$  の焼結温度で、トレ-1 は2回だけ使用可能であった。超硬合金中  
の比較的多くの量のコバルトと大きなユニットの重さとが、本体とトレ材料と  
の過剰な反応を生じさせた。この温度で同一超硬合金材料と同一ユニットの重さ  
とで、トレ-2 は6回以上の焼結に使用できた。



【図1】



Fig. 1

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/SE 97/00660
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
IPC6: C22C 29/02, B22F 3/10, F27B 21/00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC6: B22F, C22C, C30B, F27B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched SE,DK,FI,NO classes as above		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
DIAL08: DIALINDEX		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Patent Abstracts of Japan,, abstract of JP,A, 7-89769 (IBIDEN CO LTD), 4 April 1995 (04.04.95) --	1,4
Y	Dialog Information Services, File 351, DERWENT WPI, Dialog accession no. 010265860, WPI accession no. 95-167115/22, IBIDEN CO LTD: "Tray for sintering cemented carbide chip - incorporates carbon", & JP,A, 7089769, 950404, 9522 (Basic) --	1,4
Y	US 4840854 A (KOJIMA ET AL), 20 June 1989 (20.06.89), column 1, line 62 - column 2, line 3; column 2, line 36 - line 40 --	1,4
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  4 Sept 1997		Date of mailing of the international search report  05-09-1997
Name and mailing address of the ISA/ Swedish Patent Office Box 5055, S-102 42 STOCKHOLM Facsimile No. +46 8 666 02 86		Authorized officer  Bengt Christensson Telephone No. +46 8 782 25 00

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/SE 97/00660

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4906431 A (BRUNDBJERG ET AL), 6 March 1990 (06.03.90), column 1, line 15 - line 25; column 1, line 53 - line 59 --	1,4
A	US 4357382 A (LAMBERT ET AL), 2 November 1982 (02.11.82), abstract -- -----	1-6

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
 Information on patent family members

06/08/97

 International application No.  
**PCT/SE 97/00660**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family number(s)	Publication date
US 4840854 A	20/06/89	DE 3523048 A,C	02/01/86
		JP 1798437 C	12/11/93
		JP 5009393 B	04/02/93
		JP 61014187 A	22/01/86
		US 5110442 A	05/05/92
US 4906431 A	06/03/90	CH 670874 A,B	14/07/89
		DE 3703206 A,C	06/10/88
		GB 2223832 A,B	18/04/90
US 4357382 A	02/11/82	US RE32111 E	15/04/86

---

フロントページの続き

(72)発明者 ラゲルキスト, ミカエル  
スウェーデン国, エスー194 51 ウプラ  
ンデス ペスビュイ, ログレンド 23